

5

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07050162 A**

(43) Date of publication of application: **21.02.95**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: **05212219**

(22) Date of filing: **04.08.93**

(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>**

(72) Inventor: **SAITO KEIICHI
ARAKAWA MASAYASU
TOBISHIMA SHINICHI
YAMAKI JUNICHI**

**(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM
SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent the generation of lithium, which is not used for charge and discharge reaction, and to improve the charge/discharge cycle life, and to prevent the generation of lowering of safety of a lithium secondary battery due to the repetition of charge and discharge by restricting the formation of dendritic lithium (dendrite) on a negative electrode at the time of charge and discharge.

CONSTITUTION: A negative electrode has the multi-layer structure, in which one or more of layers made of lithium metal and one or more of layers made of the material except for lithium metal are laminated alternately. Lithium secondary battery having a long charge/discharge lifetime and high safety is thereby realized by forming a negative electrode with the layer structure, in which lithium metal and other material exist alternately.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-50162

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-212219

(22) 出願日 平成5年(1993)8月4日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 斉藤 景一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 荒川 正泰

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 島島 真一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極

(57) 【要約】

【目的】 充放電時に負極上での樹枝状リチウム（デンドライト）の形成を抑制することで、充放電反応に用いられないリチウムの生成を防止し、充放電サイクル寿命を向上させることおよび充放電を繰り返すことによって生じるリチウム二次電池の安全性の低下を防止することを目的としている。

【構成】 前記負極は、リチウム金属からなる層と、リチウム金属以外の物質からなる層が交互に2層以上積層された多層構造を有してなることを特徴とする。

【効果】 負極にリチウム金属と他物質が交互に存在する層構造をとることによって、充放電寿命が長く、安全性が高いリチウム二次電池を実現できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極活物質がリチウムであるリチウム二次電池用負極において、前記負極は、リチウム金属からなる層と、リチウム金属以外の物質からなる層が交互に2層以上積層された多層構造を有してなることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項2】前記リチウム金属以外の物質が、リチウム金属と、ガス、有機溶媒、金属塩を溶解せしめた無機溶媒、金属塩を溶解せしめた有機溶媒単独または無機溶媒との混合物の中から選ばれた、少なくとも一種以上との反応生成物質、あるいは前記反応生成物質の混合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用負極、さらに詳細にはリチウムを負極活物質とし、リチウムイオンを挿入、脱離可能な正極とし、非水電解液を用いるリチウム二次電池の負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術および問題点】電子機器の小型軽量化、携帯化が進み、その電源として高エネルギー密度電池の開発が要求されている。このような要求に答える電池として、負極にリチウムを活物質とした充放電可能な高性能二次電池の開発が期待されている。リチウムを活物質とした負極としては、例えば、リチウム金属、リチウム金属合金、あるいは、リチウムイオンを挿入、放出可能な化学物質（例えば、種々の炭素材料、 Nb_2O_5 、 WO_3 等）を用いることが試みられているが、原理的に最も高エネルギー密度を可能にする負極は、リチウム金属を負極に用いた電池である。本明細書では、以後負極にリチウム金属を用い、リチウムイオンを挿入および脱離可能な正極および非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を有し、充放電可能な電池をリチウム二次電池と称する。

【0003】リチウム二次電池は、基本的に市販されている各種の二次電池、例えばニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池などに比べて高性能であるが、充放電回数が増えると放電特性の劣化、安全性の劣化などが確認されている。このことはリチウム二次電池では充放電を繰り返すと、負極上に樹枝状リチウム（デンドライト）が成長し、この樹枝状リチウムが剥離し充放電に使用されなくなることが原因と考えられている。またこの樹枝状リチウムが成長することによって、正極と負極を電氣的に絶縁しているセパレータを突き破り、内部ショートを引き起こす危険性が高くなり、安全性にも問題があった。樹枝状リチウム（デンドライト）が生成する理由としては、電池の充電時において、リチウム表面の凸部に優先的に析出が起り、この現象が充放電を繰り返すことによって繰り返され助長されることに起因していると考え

られている。

【0004】この樹枝状リチウム（デンドライト）の生成を防ぐための対策として、特開昭59-132567号公報、特開昭61-245475号公報、特開昭62-1403558号などに記載されているように、リチウム金属を合金化したり、導電性高分子を複合化したりする試みがなされてきたが、いまだ不十分である。しかも、リチウムアルミニウム合金の場合、充放電を繰り返すことで合金の膨張収縮により負極自体が破壊されるという問題があり、さらに充放電時にはリチウムの合金中での拡散速度が遅いため、電池の取得電流が低いという問題点があった。また、導電性高分子を複合化した場合には、負極の体積効率が劣化するなどの問題点を有していた。

【0005】負極の劣化を防ぐための対策として添加剤、例えばJournal of Power Sources, 20 (1987)p253-p258などに記載されているようにヘキサデカン、ジシクロヘキシルエタンなどを電解液中に混合し、リチウム金属表面に、リチウムと上記物質の反応物からなる膜、あるいは上記物質の吸着膜を形成させることで、樹枝状リチウム（デンドライト）の形成を抑制する方法が取られていた。しかし、長期にわたって充放電を繰り返すと、例えば添加剤と電解液との反応や、添加剤とリチウムや、電解液とリチウムとの化合物との反応、あるいは添加剤自身の電気分解等が生じ、充放電末期まで添加剤としての効果が継続されない問題点があった。

【0006】本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、充放電時に負極上での樹枝状リチウム（デンドライト）の形成を抑制することで、充放電反応に用いられないリチウムの生成を防止し、充放電サイクル寿命を向上させることおよび充放電を繰り返すことによって生じるリチウム二次電池の安全性の低下を防止することを目的としている。

【0007】

【問題点を解決するための手段】上述の問題点を解決するため、本発明によるリチウム二次電池用負極は、負極活物質がリチウムであるリチウム二次電池用負極において、前記負極は、リチウム金属からなる層と、リチウム金属以外の物質からなる層が交互に2層以上積層された多層構造を有してなることを特徴とする。

【0008】本発明をさらに詳しく説明する。

【0009】本発明によるリチウム二次電池は、負極が上記に示したような構造を採用することにより、充放電寿命が長く、安全なリチウム二次電池を実現できる。本発明のリチウム二次電池の負極は具体的には負極に無機および有機溶媒、およびこれらに金属塩を溶解せしめた溶液をリチウム金属表面に塗布、あるいはガスをリチウム表面に流すことで、リチウムとの反応物質膜、あるいはリチウムに吸着した無機および有機溶媒およびこれらに金属塩を溶解せしめた溶液およびガス、あるいはそれ

3

ら反応物質や吸着物質が混在する層を形成させ、さらにこれらの膜とリチウム金属とが交互に存在する層構造を形成させることで、充放電を繰り返しても添加剤効果の接続が期待され、充放電サイクル寿命の向上が実現できるものである。

【0010】本発明の、リチウム金属以外の物質として、リチウムと反応させる物質の例としては、特に限定はされないが、ベンゼン、トルエン、デカリン、ナフタリン、キシレン、ベンジルナフタリン、チオ尿素、ジエチルチオ尿素、ローダミン酸B、チアジン塗料、トリフェニル塗料、サフラニン塗料、テトラグライム、ジエチルエーテル、ジエチレングリコール、アセチルコリン、トリフェニルメタン、炭酸カリウム、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、第二リン酸アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、トリチオカルボン酸エステル、ポリグリコールエステル、ジチオカルバメイト、スルホン酸塩、スルホン、カルボン酸類、アルキレンカルボキシエステル、アルキレンアルデヒド、アリールアルデヒド、アジン、チアジン、キニジン、ピリミジン、イミダゾール、ピリジニウム、ピロリン酸カリウム、メルカプトベンジイミダゾール、カーボンモノオキサイド2-メチルチオフェン、チオフェン、2-メチルフラン、ピロール、4-メチルチアゾール、ジエチルエーテル、クラウンエーテル、ヘキサデカン、ジシクロヘキシルエタン等が使用できる。

【0011】特に分極の大きい溶媒を好適に用いることができる。室温で固体で存在する場合は、電池として使用する際に、用いる電解液に溶解させた後に、溶液ごとリチウム金属負極上に塗布する。特に好ましくは、リチウム金属に吸着性を有する、例えばベンゼン、トルエン、キシレンがある。負極の材料としては、上記物質をリチウム金属上に塗布し、折り畳みロールあるいはプレス機などにて圧延し、この（ロール、圧延）作業を複数回繰り返す、あるいは熔融したリチウム金属中に上記物質を添加後、押し出し成型した後に折り畳み、再度ロールにかけるなどして負極として成型することが好ましい。

【0012】本発明のリチウム二次電池の正極としては、どのような正極も用いることができるが、好適物質には、例えば Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、結晶あるいは非結晶の V_2O_5 、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ($0 < x \leq 1$)、 TiS_2 、 NbSe_3 等を用いることができる。また、電解液に用いるリチウム塩としては特に限定はされないが、例えば、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 等を用いることができる。電解液に用いる非水溶媒としては特に限定はされないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 Γ -ブチラクトン等の

4

環状エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の非環状エステル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン等の環状エーテル、ジアルコキシエタン、グライム類等の非環状エーテル、スルホラン等の硫黄化合物等を単独もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0013】

【比較例1】負極として、厚さ $150\mu\text{m}$ のリチウム金属薄膜、電解液として1モル/lの LiAsF_6 をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（体積混合比、1:1）に溶解したものを用いて、コイン電池（直径23mm、厚さ2mm）を作製した。正極としてはリチウム金属薄膜を使用した。コイン電池の構造を図1に示す。図中、1は負極ケース、2は負極、3は電解液、4はセパレータ、5は正極ケース、6は正極、7はガasketを示す。

【0014】この電池を、 0.4mA ($0.176\text{mA}/\text{cm}^2$) の放電電流で18時間放電し、 0.8mA ($0.352\text{mA}/\text{cm}^2$) で9時間充電する操作を1サイクルとして、充放電のサイクルを10回繰り返した後に、 6mA ($2.65\text{mA}/\text{cm}^2$) にて -2.0V まで放電した。その際の充放電効率を表1に示す。

【0015】

【実施例1】リチウム金属にベンゼンを塗布し、塗布面を内側にして折り畳み、リチウム金属を圧延することを10回繰り返して作製した負極（厚み $150\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、比較例1と同様に電池を作製し、同じ方法で充放電効率を求めた。負極はベンゼンおよびベンゼンとリチウム金属との反応物とリチウム金属との層構造を有する金属薄膜となった。その際に得られた各充放電サイクル毎の平均の充放電効率を表1に示す。比較例1に比べ、実施例1は、飛躍的に充放電効率が向上していることが明らかである。

【0016】

【実施例2】リチウム金属にトルエンを塗布した以外は、実施例1と同様な方法によって、比較例1と同様に電池を作製し、同じ方法で充放電効率を求めた。負極はトルエンおよびトルエンとリチウム金属との反応物とリチウム金属との層構造を有する金属薄膜となった。その際の充放電効率を表1に示す。比較例1に比べ、実施例2は、飛躍的に充放電効率が向上していることが明らかである。

【0017】

【実施例3】リチウム金属を炭酸ガス雰囲気中で、折り畳むことを10回繰り返して作製した負極（厚み $150\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、比較例1と同様に電池を作製し、同じ方法で充放電効率を求めた。その際の充放電効率を表1に示す。比較例1に比べ、実施例3は、飛躍的に充放電効率が向上していることが明らかである。

【0018】

【実施例4】1モル/lの LiAsF_6 とチオ尿素を0.1モル/lをエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（体積混合比、1：1）に溶解したものをリチウム金属に塗布し、折り畳むことを10回繰り返し作製した負極（厚み150 μm ）を用いた以外は、比較例1と同様に電池作製し、同じ方法で充放電効率を求めた。その際の充放電効率を表1に示す。比較例1に比べ、実施例4は、充放電効率が向上していることが明らかである。

【0019】

【実施例5】1モル/lの LiAsF_6 と塩化ニッケルを0.01モル/lをエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（体積混合比、1：1）に溶解したものをリチウム金属に塗布し、折り畳むことを10回繰り返し作製した負極（厚み150 μm ）を用いた以外は、比較例1と同様に電池作製し、同じ方法で充放電効率を求めた。その際の充放電効率を表1に示す。比較例1に比べ、実施例5は、充放電効率が向上していることが明らかである。

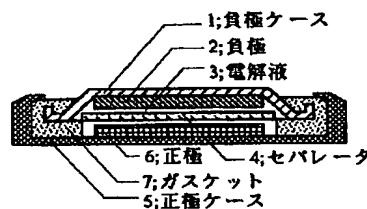
【0020】

表1

	充放電効率%
比較例1	84.7
実施例1	96.2
実施例2	97.3
実施例3	90.2
実施例4	91.3
実施例5	90.8

【0021】

【図1】



【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、負極にリチウム金属と他物質が交互に存在する層構造をとることによって、充放電寿命が長く、安全性が高いリチウム二次電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】コイン電池の構造を示した断面図。

【符号の説明】

- 1 負極ケース
- 2 負極
- 3 電解液
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 正極
- 7 ガasket

フロントページの続き

(72)発明者 山木 準一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内